

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-002786

(43)Date of publication of application : 08.01.2004

(51)Int.Cl.

C08G 18/65
B29C 41/18
B60R 13/02
C08K 5/523
C08L 75/04
// B29K 75:00
B29L 31:58

(21)Application number : 2003-099710

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 02.04.2003

(72)Inventor : FUJIBAYASHI SHINYA
TAKEUCHI YOSHITO
NOMURA MASATO

(30)Priority

Priority number : 2002108467 Priority date : 10.04.2002 Priority country : JP

(54) POLYURETHANE RESIN AS SLUSH CASTING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a slush casting material that has improved melt-flow properties in slush casting and has an excellent heat resistance.

SOLUTION: As a slush-casting material, is used a thermoplastic polyurethane resin (A) having a temperature difference of 0-30° C between the softening start and the softening completion according to the thermomechanical analysis penetration method and has a softening start temperature of 135-200° C. The resin (A) includes 5-50 wt.% of the hard segment comprising the number-average molecular weight of 200-2,000 constituted with a diisocyanate having a symmetric structure, a low-molecular diamine having a symmetrical structure and/or a low-molecular diol and the soft segment constituted with a polymeric diol having a number-averaged molecular weight of 500-5,000 in which the content of aromatic rings is $\leq 35\text{wt.}\%$ and the aromatic ring content (x) and the urea group content (y) satisfy $0.1x+2.5 \leq y \leq -0.1x+6$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2786

(P2004-2786A)

(43) 公開日 平成16年1月8日 (2004.1.8)

(51) Int. Cl. ⁷

F 1

テーマコード (参考)

C 08 G 18/65

C 08 G 18/65

A

3 D 0 2 3

B 2 9 C 41/18

B 2 9 C 41/18

4 F 2 0 5

B 6 0 R 13/02

B 6 0 R 13/02

B

4 J 0 0 2

C 0 8 K 5/523

C 0 8 K 5/523

4 J 0 3 4

C 0 8 L 75/04

C 0 8 L 75/04

審査請求 有 請求項の数 16 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-99710 (P2003-99710)
 (22) 出願日 平成15年4月2日 (2003.4.2)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-108467 (P2002-108467)
 (32) 優先日 平成14年4月10日 (2002.4.10)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002288
 三洋化成工業株式会社
 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1
 (71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
 (74) 代理人 100104813
 弁理士 古谷 信也
 (72) 発明者 藤林 慎也
 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三
 洋化成工業株式会社内
 (72) 発明者 竹内 晋人
 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動
 車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料

(57) 【要約】

【課題】 スラッシュ成形時の熔融性を改良し、かつ、耐熱性に優れたスラッシュ成形用材料を提供する。

【解決の手段】 熱機械分析針入方式による軟化開始温度と軟化終了温度の差が 0 ~ 3 0 °C であり、かつ軟化開始温度が 1 3 5 ~ 2 0 0 °C である熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A) からなるスラッシュ成形用材料。前記 (A) は、対称構造を有するジイソシアネートと、対称構造を有する低分子ジアミン、及び／又は、低分子ジオールとから構成される数平均分子量が 2 0 0 ~ 2 0 0 0 のハードセグメントの含有量が 5 ~ 5 0 重量%であり、数平均分子量が 5 0 0 ~ 5 0 0 0 の高分子ジオールからなるソフトセグメントを有し、芳香環含量が 3 5 重量%以下であり、芳香環含量 x とウレア基含量 y とが $-0.1x + 2.5 \leq y \leq -0.1x + 6$ を満たす。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A) からなり、該 (A) の熱機械分析針入方式による軟化開始温度と軟化終了温度の差が 0～30℃であり、かつ軟化開始温度が 135～200℃であることを特徴とするスラッシュ成形用材料。

【請求項 2】

前記 (A) が、対称構造を有するジイソシアネート (a1) と、対称構造を有する低分子ジアミン (a2)、及び／又は、低分子ジオール (a3) とから構成される数平均分子量が 200～2000 のハードセグメント (A1) と、数平均分子量が 500～5000 の高分子ジオール (a4) からなるソフトセグメント (A2) とを有するポリウレタン樹脂であり、(A) 中のハードセグメントの含有量が 5～50 重量%であり、(A) 中の芳香環含量が 35 重量%以下であり、芳香環含量とウレア基含量とが以下の関係式 (i) を満たす請求項 1 記載の成形用材料。

$$-0.1x + 2.5 \leq y \leq -0.1x + 6 \quad (i)$$

〔式中、x は (A) 中の芳香環含量 (重量%)、y は (A) 中のウレア基含量 (重量%) を表す。〕

【請求項 3】

前記 (A) 中の芳香環含量 x が 5～25 重量%であり、芳香環含量とウレア基含量 y とが以下の関係式 (i') を満たす請求項 2 記載の成形用材料。

$$-0.1x + 3 \leq y \leq -0.1x + 5 \quad (i')$$

【請求項 4】

前記 (A1) が、対称構造を有するジイソシアネート (a1) と、対称構造を有する低分子ジアミン (a2) 及び／又は対称構造を有する低分子ジオール (a3') とから構成される数平均分子量が 200～2000 のハードセグメントである請求項 2 又は 3 記載の成形用材料。

【請求項 5】

前記 (a2) が、炭素数 2～18 の直鎖アルキレンジアミン、ビス (2-アミノエチル) カーボネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、シクロヘキサン-1,4-ジアミン、p-キシリレンジアミン、α,α',α'-テトラメチルキシリレンジアミン及び 4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 2～4 のいずれか記載の成形用材料。

【請求項 6】

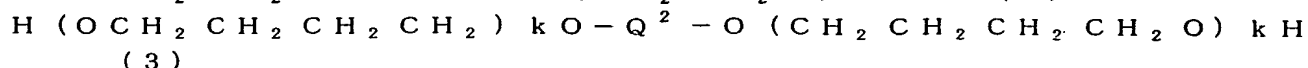
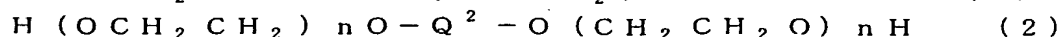
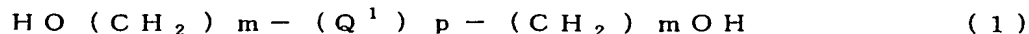
前記 (a1) が、1,2-エチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、ビス (2-イソシアナトエチル) カーボネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、α,α',α'-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、及び 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 2～5 のいずれか記載の成形用材料。

【請求項 7】

前記 (a2) の残基が、前記 (a1) の残基と同一の構造を有する請求項 2～6 のいずれか記載の成形用材料。

【請求項 8】

前記 (a3') が下記一般式 (1)、(2)、(3) のいずれかで示されるジオールである請求項 4～7 のいずれか記載の成形用材料。



〔式 (1) 中、Q¹ はメチレン基、1,4-シクロヘキシレン基または 1,4-フェニレ

10

20

30

40

50

ン基を表し、 p は 0 または 1、 m は 0 または 1～6 の整数である（ただし、 p が 0 の場合又は Q^1 が 1、4-フェニレン基の場合は m は 1～6 である。）。式（2）及び式（3）中、 Q^2 はビスフェノール類の残基又は 1,4-フェニレン基を示す。 n は 1～3 の整数を表す。式（3）中、 k は 1 または 2 である。ただし Q^2 がビスフェノール類の残基の場合、 k は 1 である。]

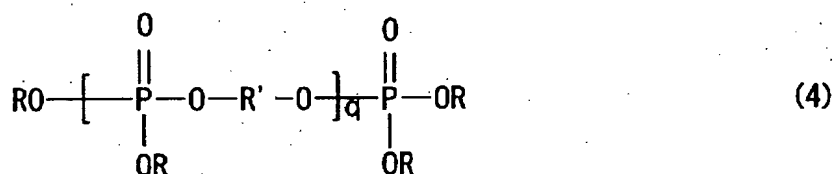
【請求項 9】

熱可塑性ポリウレタン樹脂（A）及び可塑剤（B）からなり、100～500 μm の体積平均粒径を有し、かつ粒径が 75 μm 以下の粒子の含量が 20 重量% 以下の粉体である請求項 1～8 のいずれか記載の成形用材料。

【請求項 10】

前記（B）が下記一般式（4）で示されるリン酸エステルである請求項 9 記載の成形用材料。

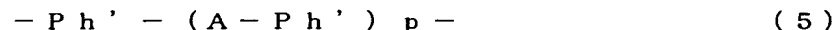
【化 1】



〔式中、 R はハロゲンで置換されていてもよい炭素数 1～10 の 1 価の炭化水素基であり、複数個の R は同一でも異なってもよい。 R' はハロゲンで置換されていてもよい炭素数 2～15 の 2 価の有機基を表し、 q は 1～6 の整数を表す。〕

【請求項 11】

一般式（4）における R がフェニル基、アルキルフェニル基、又はハロゲン置換フェニル基であり、 R' が下記一般式（5）で示される基である請求項 10 記載の成形用材料。



〔式中、 Ph' は 1,4-フェニレン基、 p は 0 又は 1、 A は直接結合、メチレン基、イソプロピリデン基又は SO を表す。〕

【請求項 12】

前記（B）がポリアルキレングリコールの芳香族モノカルボン酸ジエステルである請求項 9 記載の成形用材料。

【請求項 13】

更に添加剤（C）を含有してなる請求項 1～12 のいずれか記載の成形用材料。

【請求項 14】

請求項 1～13 のいずれか記載のスラッシュ成形用材料を加熱成形してなるスラッシュ成形体。

【請求項 15】

請求項 1～14 のいずれか記載のスラッシュ成形用材料を加熱成形してなる自動車内装用スラッシュ成形表皮。

【請求項 16】

請求項 15 記載のスラッシュ成形表皮からなる自動車内装材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はスラッシュ成形用材料、特に自動車内装用に有用なスラッシュ成形用材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、芯地との接着性、耐水洗濯性、及び耐ドライクリーニング性を改良するために、熱機械分析針入方式による軟化開始温度と軟化終了温度の差、及び軟化開始温度を特定の範

10

20

30

40

50

囲にした熱可塑性ポリウレタン樹脂からなるホットメルト接着剤が提案されており、これをスラッシュ成形用材料にも用いられる旨述べられている。(例えば特許文献1参照)

【0003】

しかし、スラッシュ成形用材料、特に自動車内装に好適に適用できる材料としては耐熱性、外観に優れた成形体を得られること、耐摩耗性に優れていること等の条件を満たすことが望ましく、ポリウレタン系材料に着目した場合、これら特性を満足するスラッシュ成形用材料は未だ知られていない。

【0004】

【特許文献1】

特許第2984921号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、スラッシュ成形時の熔融性を改良し、かつ、耐熱性に優れたスラッシュ成形用材料を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)からなり、該(A)の熱機械分析針入方式による軟化開始温度と軟化終了温度(以下それぞれST_i及びST_eと略記)の差(以下ΔSTと略記)が0~30℃であり、かつST_iが135~200℃であるスラッシュ成形用材料;該成形用材料を加熱成形してなる成形体;該成形用材料を加熱成形してなる自動車内装用スラッシュ成形表皮;該成形表皮からなる自動車内装材である。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明における熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)は、ST_i(測定条件:昇温速度5℃/分、荷重5g、針直径0.5mm)が、135~200℃、好ましくは145~180℃、さらに好ましくは150~170℃である。135℃未満では表皮の耐熱性が悪化し、200℃を超えると成形温度における熱熔融性が悪くなる。

また熱機械分析針入方式によるΔSTは、0~30℃、好ましくは2~27℃、さらに好ましくは3~25℃である。30℃を超えると熔融性及び耐熱性の両立ができない。このような小さいΔSTの樹脂はシャープメルト性を有する。

【0008】

上記熱機械分析針入方式は、例えば、斎藤安俊著「物質科学のための熱分析の基礎」[1990年共立出版発行]350頁や日本熱測定学会編「新熱分析の基礎と応用」[(株)リアライズ社発行]68頁に記載された方法であり、また、特開平10-259369号公報に記載された方法である。

【0009】

本発明における熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)としては特に限定されず、例えば、以下のようなポリウレタン樹脂を挙げることができる。即ち、対称構造を有するジイソシアネート(a1)と、対称構造を有する低分子ジアミン(a2)、及び/又は、低分子ジオール(a3)とから構成される数平均分子量が200~2000のハードセグメント(A1)と、数平均分子量が500~5000の高分子ジオール(a4)からなるソフトセグメント(A2)とを有するポリウレタン樹脂であり、該ポリウレタン樹脂中のハードセグメントの含有量が5~50重量%であり、該ポリウレタン樹脂中の芳香環含量が35重量%以下であり、芳香環含量とウレア基含量とが以下の関係式(i)を満たすポリウレタン樹脂が好ましい。

$$-0.1x + 2.5 \leq y \leq -0.1x + 6 \quad (i)$$

式中、xはポリウレタン樹脂中の芳香環含量(重量%)、yはポリウレタン樹脂中のウレア基含量(重量%)を表す。

【0010】

10

20

30

40

50

本明細書中、対称構造を有するとは、化合物の平面化学構造式が線対称構造を有することを意味する。以下、ハードセグメント (A 1) を構成する上記対称構造を有するジイソシアネート (a 1)、対称構造を有する低分子ジアミン (a 2)、低分子ジオール (a 3) について説明する。

【0011】

1. ジイソシアネート (a 1)

ジイソシアネート (a 1) としては、例えば、炭素数 (NCO基中の炭素を除く。以下同様) 2~18の脂肪族ジイソシアネート、例えば1, 2-エチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート (以下HDIと略記する。)、1, 8-オクタメチレンジイソシアネート、1, 12-ドデカメチレンジイソシアネート等；炭素数4~15の脂環式ジイソシアネート、例えば4, 4'-ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート (以下水添MDIと略記する。)、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート等；炭素数8~15の芳香脂肪族ジイソシアネート、例えばp-キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等；炭素数6~18の芳香族ジイソシアネート、例えば4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート等；及び炭素数3~17のカーボネート系ジイソシアネート、例えばビス (2-イソシアナトエチル) カーボネート等；及びこれらのジイソシアネートの対称構造を有する変性物 (ウレタン基、カルボジイミド基、ウレア基、ウレトジオン基、オキサゾリドン基含有対称構造の変性物等)；ならびにこれらの2種以上の混合物等を挙げることができる。

10

20

【0012】

これらのうち好ましいものは、1, 2-エチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 12-ドデカメチレンジイソシアネート、ビス (2-イソシアナトエチル) カーボネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネートである。特に好ましくは水添MDI及びHDIであり、HDIが更に好ましい。

【0013】

非対称構造のジイソシアネート (a 1') (例えば、イソホロレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等) を上記 (a 1) と併用することもできる。(a 1') の使用量は溶融性の観点からモル比で (a 1') / (a 1) が0.25以下が好ましい。

30

【0014】

2. ジアミン (a 2)

ジアミン (a 2) としては、例えば、炭素数2~18の直鎖アルキレンジアミン、例えば1, 2-エチレンジアミン、1, 4-テトラメチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン (以下HDAと略記)、1, 8-オクタメチレンジアミン、1, 12-ドデカメチレンジアミン等；炭素数4~15の脂環式ジアミン、例えば4, 4'-ジシクロヘキシルメタレンジアミン (以下水添MDAと略記)、シクロヘキサン-1, 4-ジアミン等；炭素数8~15の芳香脂肪族ジアミン、例えばp-キシリレンジアミン、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジアミン等；炭素数6~18の芳香族ジアミン、例えば4, 4'-ジアミノ-ジフェニルメタン等；炭素数3~17のカーボネート系ジアミン、例えばビス (2-アミノエチル) カーボネート等；ポリオキシエチレンジアミン (分子量500以下) 等；ポリオキシテトラメチレンジアミン (分子量500以下)；及びこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

40

【0015】

これらのうち好ましくは、炭素数2~18の直鎖アルキレンジアミン、ビス (2-アミノエチル) カーボネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタレンジアミン、シクロヘキサン-1, 4-ジアミン、p-キシリレンジアミン、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリ

50

レンジアミン及び4, 4'-ジアミノ-ジフェニルメタンである。更に好ましくはエチレンジアミン、水添MDA及びHDAであり、HDAが特に好ましい。

【0016】

上記(a 1)と上記(a 2)の組み合わせとしては、(a 2)の残基(アミノ基を除いた)が、(a 1)の残基(イソシアネート基を除いた)と同一構造を有するのが好ましい。例えば、HDIとHDA；ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネートとビス(2-アミノエチル)カーボネート；水添MDIと水添MDA；シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネートとシクロヘキサン-1, 4-ジアミン；p-キシリレンジイソシアネートとp-キシリレンジアミン； α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートと α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジアミン；4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと4, 4'-ジアミノ-ジフェニルメタン等の組み合わせである。

10

【0017】

非対称構造のジアミン(a 2') (例えば、イソホロンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン等)を上記(a 2)と併用することもできる。(a 2')の使用量は溶解性の観点からモル比で(a 2')/(a 2)が0.25以下が好ましい。

【0018】

上記(a 2)はケチミンの形で使用してもよい。ケチミンとしては、例えば、ジアミンと炭素数3~6のケトン類[アセトン、メチルエチルケトン(以下MEKと略記)、メチルイソブチルケトン等]とを反応させてなるケチミンが挙げられる。

【0019】

3. 低分子ジオール(a 3)

低分子ジオール(a 3)としては、例えば、500未満の数平均分子量を有するジオールが挙げられる。

上記低分子ジオールの具体例としては、例えば、炭素数2~18の脂肪族ジオール類[直鎖ジオール(エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール(1, 4-BG)、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等)、分岐鎖を有するジオール(プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール(以下、MPDと略記する。))、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-, 1, 3-もしくは2, 3-ブタンジオール等)等]；炭素数3~18の環状基を有するジオール類[例えば、特公昭45-1474号公報記載のもの；炭素数3~30の脂肪族環状基含有ジオール(1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、水添ビスフェノールA等)；炭素数6~15の芳香族環状基含有ジオール(m-, 及びp-)キシリレングリコール)；ピロカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF及びジヒドロキシナフタレンからなる群より選ばれる少なくとも1種のもののAO付加物(付加モル数2~6)；上記ジオールのAO付加物(付加モル数1~6)]及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

30

【0020】

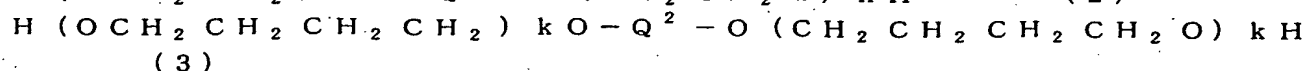
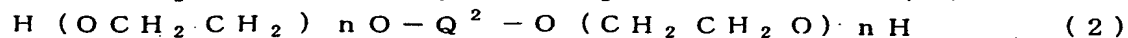
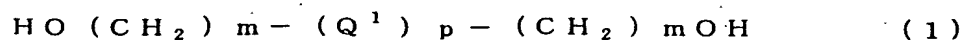
上記AOとしては、例えば、エチレンオキサイド(EO)、プロピレンオキサイド(PO)、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-及び2, 3-ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、炭素数5~10またはそれ以上の α -オレフィンオキサイド、エピクロルヒドリン及びこれらの2種以上の混合物(ブロックまたはランダム付加)が挙げられる。

40

【0021】

上記低分子ジオール(a 3)のうちで、例えば、500未満の数平均分子量を有する対称構造のジオール(a 3')、例えば下記一般式(1)、(2)及び(3)で示されるもの[以下、各(a 3' 1)、(a 3' 2)、(a 3' 3)とする。]、上記(a 3' 1)のエチレンオキサイド(以下EOと略記)またはテトラヒドロフラン(以下THFと略記)付加物(a 3' 4)、及び側鎖を有するグリコール(a 3' 5)等；ならびにこれらの2種以上を併用したものが好ましい。これらのうち、(a 3' 1)、(a 3' 2)、(a 3' 3)がさらに好ましい。

50

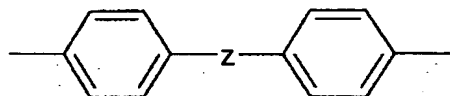


式(1)中、 Q^1 はメチレン基、1,4-シクロヘキシレン基または1,4-フェニレン基を表し、 p は0または1、 m は0または1~6の整数である(ただし、 p が0の場合又は Q^1 が1,4-フェニレン基の場合は m は1~6である。)。式(2)及び(3)中、 Q^2 はビスフェノール類の残基又は1,4-フェニレン基を示す。 n は1~3の整数を表す。式(3)中、 k は1または2である。ただし、 Q^2 がビスフェノール類の残基の場合、 k は1である。

ビスフェノール類としては、下記一般式(6)で示される基が挙げられる。

【0022】

【化2】



(6)

【0023】

式中、 Z は直接結合、炭素数1~6のアルキレン基、炭素数2~6のアルキリデン基、シクロアルキリデン基、アリアルアルキリデン基、 O 、 SO 、 SO_2 、 CO 、 S 、 CF_2 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 又は NH を示す。

【0024】

上記(a3'1)としては、例えば、炭素数2~18の直鎖アルキレンジオール、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール(以下BGと略記する)、1,6-ヘキサレンジオール(以下HGと略記)、1,8-オクタンジオール、1,12-ドデカンジオール;炭素数4~15の脂環式ジオール、例えば1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1,4-シクロヘキサレンジオール;炭素数8~15の芳香脂肪族ジオール、例えば p -キシリレングリコール等が挙げられる。

【0025】

上記(a3'2)としては、例えば、ヒドロキノンのEO(2~6モル)付加物、ビスフェノールAのEO(2~6モル)付加物、ビスフェノールFのEO(2~6モル)付加物及びビスフェノールSのEO(2~6モル)付加物等が挙げられる。

【0026】

上記(a3'3)としては、例えば、ヒドロキノンのTHF(2~4モル)付加物、ビスフェノールAのTHF(2~4モル)付加物、ビスフェノールFのTHF(2~4モル)付加物及びビスフェノールSのTHF(2~4モル)付加物等が挙げられる。

【0027】

上記(a3'4)としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等が挙げられる。

上記(a3'5)としては、例えば、ネオペンチルグリコール等が挙げられる。

【0028】

上記(a3')として好ましいものは、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサレンジオール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン及び1,4-シクロヘキサレンジオールであり、特に好ましいものは1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサレンジオール及び1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンである。

【0029】

上記(a2)と上記(a3)は、それぞれ単独で用いることもできるが、(a2)と(a3)を併用するのが好ましく、そのモル比は(a2)/(a3)=0.5~10、とくに1~5が好ましい。

【0030】

本発明において、上記 (a 1)、上記 (a 2) 及び／または上記 (a 3) から構成されるハードセグメント (A 1) の数平均分子量 (以下 M_n と略記) は、好ましくは 200 ~ 2000、さらに好ましくは 300 ~ 1000 である。シャープメルト性の観点から 200 以上が好ましく、STi の観点から 2000 以下が好ましい。ハードセグメント (A 1) の M_n は、下記計算式 (i i) から求めることができる。

$$\left[(a 1) \text{ の重量} + (a 2) \text{ の重量} + (a 3) \text{ の重量} \right] / \left[(a 1) \text{ のモル数} + (a 2) \text{ のモル数} + (a 3) \text{ のモル数} \right] \quad (i i)$$

【0031】

また上記 (A) 中のハードセグメント (A 1) [(a 1) + (a 2) + (a 3) の合計] の含有量は、表皮の耐熱性の観点から 5 重量% 以上が好ましく、STi の観点から 50 重量% 以下が好ましい。さらに好ましくは 8 ~ 40 重量%、特に好ましくは 10 ~ 30 重量% である。

【0032】

4. 高分子ジオール (a 4)

以下、ソフトセグメント (A 2) を構成する高分子ジオール (a 4) を説明する。高分子ジオール (a 4) は、好ましくは 500 ~ 5,000、より好ましくは 700 ~ 3,000 の M_n を有し、好ましくは重量平均分子量 (以下 M_w と略記) / M_n の比が 1.0 ~ 3.0、特に好ましくは 1.0 ~ 2.0 の比を有する。 M_n は、風合いと STi の観点から 500 以上が好ましく、シャープメルト性の観点から 5000 以下が好ましい。(a 4) の M_w 及び M_n は、溶媒としてテトラヒドロフランを用いるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以下 GPC と略記) 法で測定される。

【0033】

上記 (a 4) としては、例えば、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリシロキサングリコール、ポリブタジエングリコール、アクリルジオール、ポリマージオール (高分子量のジオール中でビニル単量体を重合してなるジオール) 及びこれら 2 種以上の混合物等が挙げられる。これらのうち好ましくは、ポリエーテルジオール及びポリエステルジオールである。以下説明する。

【0034】

ポリエーテルジオール

ポリエーテルジオールとしては、例えば、2 個の活性水素原子を有する化合物 (2 価アルコール、2 価フェノール、1 級モノアミン等) にアルキレンオキサイド (以下 AO と略記) が付加した構造の化合物及びそれらの混合物等が挙げられる。

【0035】

上記 2 価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-及び 1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール等のアルキレングリコール、環状基を有するジオール (例えば、特公昭 45-1474 号公報に記載のもの) 等が挙げられる。また、2 価フェノールとしてはピロガロール、ハイドロキノン、フロログルシン等の単環多価フェノール; ビスフェノール A、ビスフェノール S、ビスフェノール F 等のビスフェノール類等が挙げられる。

上記 2 個の活性水素原子を有する化合物として好ましいものは 2 価アルコール、特に 1,4-ブタンジオールである。

【0036】

AO としては、例えば、炭素数 2 ~ 8 の AO 及び置換 AO、例えば EO、プロピレンオキサイド (以下 PO と略記)、1,2-、1,3-、及び 2,3-ブチレンオキサイド、THF、スチレンオキサイド及びこれらの 2 種以上の併用 (ブロックまたはランダム付加) 等が挙げられる。これらのうち好ましいものは PO 単独及び EO と PO の併用である。

【0037】

ポリエステルジオール

ポリエステルジオールとしては、例えば、▲ 1 ▼ 縮合ポリエステルジオール、▲ 2 ▼ ポリ

10

20

30

40

50

ラクトンジオール、▲3▼ポリカーボネートジオール、及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。

上記▲1▼は例えばジオール（低分子ジオール及び／又はポリエーテルジオール等）の1種以上とジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体〔低級アルキル（炭素数1～4）エステル、酸無水物、ハライド（クロライド等）等〕との縮合重合、又は、ジオールとジカルボン酸無水物及びAOとの反応により製造することができる。

上記▲2▼は上記ジオールの1種以上を開始剤としてラクトンを開環重合して得られる。

上記▲3▼は上記ジオールとアルキレンカーボネート（エチレンカーボネート）との反応により製造することができる。

【0038】

上記▲1▼、▲2▼及び▲3▼のための原料ジオールのうち低分子ジオールとしては、例えば、脂肪族低分子ジオール類（エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等）；環状基を有する低分子ジオール類〔例えば特公昭45-1474号公報に記載のもの：1,4-ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、m-またはp-キシリレングリコール等〕；ビスフェノール類のアルキレンオキサイド低モル付加物（分子量500未満）；及びこれらの2種以上の併用等を挙げることができ、ポリエーテルジオールとしては、例えば、先に説明したポリエーテルジオールの1種以上等を挙げることができる。好ましいのは1,4-ブタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールである。

【0039】

上記▲1▼のための原料ジカルボン酸としては、例えば、炭素数2～10の脂肪族ジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸等）、炭素数8～12の芳香族ジカルボン酸（テレフタル酸、イソフタル酸等）及びこれらの2種以上の併用等が挙げられる。

【0040】

上記▲1▼の好ましい例としては、例えば、ポリブチレンアジペートジオール及びポリヘキサメチレンイソフタレートジオール（以下、それぞれPBA及びPHIPと略記）ならびにこれらの併用等を挙げることができる。

【0041】

上記▲2▼のための原料ラクトンとしては、例えば、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン及びこれらの2種以上の併用等が挙げられる。

【0042】

上記(A)中の芳香環含量xは35重量%以下が好ましく、ウレア基含量（重量%）yが以下の関係式(i)を満たす範囲であることが好ましい。すなわち、溶解性の観点からyが $-0.1x + 6$ を越えないことが好ましく、耐熱性の観点からyが少なくとも $-0.1x + 2.5$ であることが好ましく、低温特性の観点からxが35重量%以下であることが好ましい。

$$-0.1x + 2.5 \leq y \leq -0.1x + 6 \quad (i)$$

さらに、以下の式(i')を満たしxが1～30重量%であることが好ましく、

$$-0.1x + 2.5 \leq y \leq -0.1x + 5.5 \quad (i')$$

特に、以下の式(i'')を満たしxが2～30重量%であることが好ましく、

$$-0.1x + 2.5 \leq y \leq -0.1x + 5.5 \quad (i'')$$

耐摩耗性の観点から、以下の式(i''')を満たしxが5～25重量%であることが最も好ましい。

$$-0.1x + 3 \leq y \leq -0.1x + 5 \quad (i''')$$

本明細書中、芳香環含量とは(A)中の芳香環部分の含量のことである。また、ウレア基含量とは(A)中の $-NHCONH-$ 基の含量のことである。

【0043】

本発明における熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)のMnは、樹脂強度の観点から4000以上が好ましく、STiの観点から40000以下が好ましい。さらに好ましくは800

10

20

30

40

50

0～25000である。

M_nは、溶媒にN,N-ジメチルフォルムアミド（以下DMFと略記）を用いるGPC法で測定される。

【0044】

上記（A）は上記（a1）と活性水素含有成分〔上記（a2）及び／又は上記（a3）、及び上記（a4）及び必要により重合停止剤（a5）〕を一段で反応させるワンショット法；ジオール〔上記（a4）及び必要により上記（a3）〕ならびに必要により（a5）と過剰の（a1）を反応させてNCO末端ウレタンプレポリマー（以下Upと略記）を形成し、Upと残りの活性水素含有成分〔（a2）及び／又は（a3）、及び必要により（a5）〕を反応させるプレポリマー法のいずれで製造してもよい。好ましいのはプレポリマー法である。

10

【0045】

上記（A）は粉体として得ることが好ましい。（A）の粉体を得る方法としては、▲1▼上記方法で得られたブロック状またはペレット状の（A）を冷凍粉碎法、氷結粉碎法等の方法で粉碎し、（A）の粉体を得る方法；▲2▼無溶剤下または溶剤の存在下で上記（a4）及び必要により上記（a3）及び／又は上記（a5）と過剰の上記（a1）を反応させて得られたUpを、分散安定剤を含む水中に高速攪拌機を用いて分散し、水及び／または（a2）と必要により（a5）とを反応させる方法；▲3▼無溶剤下または溶剤の存在下で▲2▼と同様にして得られたUpを、分散安定剤を含む非水系分散媒（ヘキサン、ヘプタン等）中に分散し、（a2）と必要により（a5）を反応させる方法等が挙げられる。これら▲1▼～▲3▼の方法において、（a5）はプレポリマー製造時、又はウレタン樹脂製造時のいずれの時に添加してもよい。これらの方法のうち特に好ましい製造方法は▲2▼の方法である。

20

【0046】

上記▲2▼及び▲3▼の方法において、Up、上記（a2）及び必要により上記（a5）の混合体（M）100重量部に対する、分散安定剤と水又は非水系分散媒とからなる分散安定剤液の量は、（M）の分散状態、得られる樹脂粉末の粒度の観点から50重量部以上が好ましく、さらに好ましくは100～1000重量部である。また必要により混合体（M）を低粘度化するために加温（例えば40～100℃）してもよく、また、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、塩素系溶剤、芳香族溶剤等のイソシアネートに不活性な有機溶剤を添加してもよい。高速分散機の回転数は好ましくは少なくとも1000rpm、さらに好ましくは3000～10000rpmである。

30

【0047】

この場合において上記（a2）及び必要により上記（a5）は、Upを水中に分散させた後に添加してもよく、またUpの分散直前に添加してもよいが、反応がより均一に行われる点で後者の方が好ましい。

【0048】

上記（a5）としては、例えば、炭素数1～12の1価のアルコール（メタノール、エタノール、n-ブタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、セロソルブ、フェノールのアルキレンオキシサイド付加物等）及び炭素数1～12のモノアミン〔ジエチルアミン、ジブチルアミン（以下DBAと略記）、ジエタノールアミン等〕等が挙げられ、これらのうち1価のアルコールが好ましく、n-オクタノール、2-エチルヘキサノールが特に好ましい。

40

【0049】

ウレタン化反応において、必要により公知の触媒を使用できる。該触媒の具体例としては、例えば、有機金属化合物〔スズ系触媒、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、スタナスオクテート等；鉛系触媒、例えば、オクテン酸鉛等〕；アミン類〔トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ジアザビスクロウンデセン（サンアプロ（株）製、DBU）等〕；及びこれらの2種以上の併用等が挙げられる。触媒の使用量は特に限定はないが上記（A）100重量部当り、0.001～0.05重量部が好ま

50

しい。

また、ウレタン化反応において、必要により公知の溶剤（THF、DMF、トルエン、MEK等）を使用できる。

【0050】

本発明の成形用材料は、上記（A）のみでもよく、可塑剤（B）を更に含んでもよく、また、必要により（A）に、又は（A）及び（B）に、更に添加剤（C）を含んでもよい。

上記（B）としては、例えば、リン酸エステル；ポリ（重合度3～10）アルキレン（炭素数2～3）グリコールの芳香族モノカルボン酸ジエステル；フタル酸エステル〔フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチルベンジル、フタル酸ジイソデシル等〕；脂肪族ジカルボン酸エステル〔アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸-2-エチルヘキシル等〕；トリメリット酸エステル〔トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリオクチル等〕；及び脂肪酸エステル〔オレイン酸ブチル等〕；ならびにこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

10

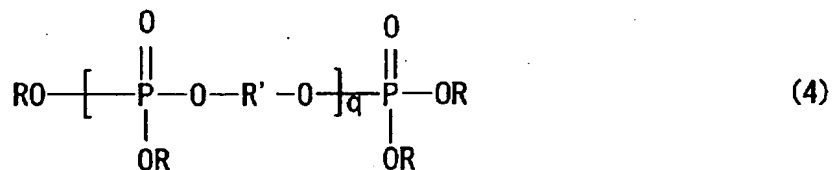
【0051】

上記（B）として好ましいものは、耐吸湿性の観点からリン酸エステルであり、特に下記一般式（4）で示されるリン酸エステル（B1）であり、また、低温特性、特に低温でのエアバッグドアの開裂性の観点から、下記一般式（7）で示されるポリ（重合度3～10）アルキレン（炭素数2～3）グリコールの芳香族モノカルボン酸ジエステル（B2）である。

20

【0052】

【化3】



【0053】

式中、Rは、それぞれ独立に、ハロゲンで置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基であり、複数個のRは同一でも異なってもよい。R'はハロゲンで置換されていてもよい炭素数2～15の2価の有機基を表し、qは1～6の整数を表す。

30

【0054】

Rとしては、例えば、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基（メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基等）、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい芳香族炭化水素基（フェニル基、キシレニル基、クレジル基、エチルベンジル基、ブチルベンジル基等）及びこれらのハロゲン置換された基等が挙げられる。好ましくはフェニル基、アルキルフェニル基、又はハロゲン置換フェニル基である。

【0055】

R'としては、例えば、炭素数2～15の2価の脂肪族炭化水素基（エチレン基、プロピレン基、n-ブチレン基、t-ブチレン基、ヘキシレン基等）、炭素数6～15の硫黄又は酸素原子を含んでもよい2価の芳香族炭化水素基〔フェニレン基、ピフェニレン基、-Ph-CH₂-Ph-、-Ph-C(CH₃)₂-Ph-、-Ph-SO-Ph-（Phはフェニレン基を示す）、ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等）の水酸基を除いた残基等〕及びこれらのハロゲン置換された基等が挙げられる。

40

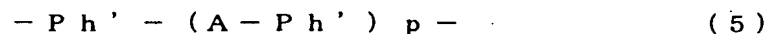
好ましいのは、炭素数6～15の硫黄又は酸素原子を含んでもよい2価の芳香族炭化水素基である。

【0056】

上記（B1）として例示したもののうち、特に好ましいものは一般式（4）におけるRが

50

フェニル基、アルキルフェニル基、又はハロゲン置換フェニル基であり、R' が下記一般式 (5) である可塑剤 (B2) である。



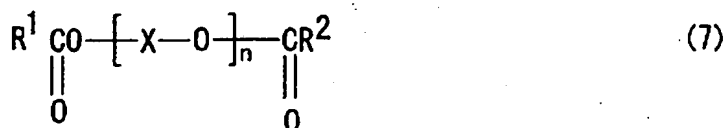
式中、Ph' は 1, 4-フェニレン基、p は 0 又は 1、A は直接結合、メチレン基、イソプロピリデン基又は SO を表す。

【0057】

上記 (B2) としては、下記一般式 (7) で示されるものが挙げられる。

【0058】

【化4】



10

【0059】

式中、R¹ 及び R² は同一または異なる芳香族モノカルボン酸残基、X は炭素数 2~4 のアルキレン基を表し、n は 1~10 の整数を表す。

【0060】

R¹ 及び R² としては、例えば、炭素数 1~10 のアルキル基及び/またはハロゲン (C 1、Br 等) で核置換 (置換度 1~3) されていてもよい芳香族炭化水素基 (フェニル基、トリル基、キシレニル基、4-ブチルフェニル基、2, 4-ジブチルフェニル基、2-メチル-4-クロロフェニル基、ノニルフェニル基等) が挙げられる。

20

また、X としては、例えば、炭素数 2~4 の直鎖または分岐のアルキレン基 (エチレン基、1, 2-及び 1, 3-プロピレン基、1, 2-, 2, 3-, 1, 3-, 1, 4-ブチレン基等) 及びこれらのハロゲン置換された基 (1-クロロメチルエチレン基、1-ブロモメチルエチレン基等) が挙げられる。

(B2) の具体例としては、ポリエチレングリコール (重合度 3~10) ジ安息香酸エステル、ポリプロピレングリコール (重合度 3~10) ジ安息香酸エステル等が挙げられる。

30

【0061】

上記 (B1) 及び (B2) はそれぞれ単独で、あるいは併用で、あるいはこれら以外の上記の他の可塑剤の 1 種以上と併用して用いられる。併用する場合は、特に (B1) の場合は耐吸湿性の観点から、(B2) の場合は低温特性、特に低温でのエアバッグドアの開裂性の観点から、上記 (B) 中の (B1) 又は (B2) の含有量が 50 重量%以上、特に 70 重量%以上であることが望ましい。

【0062】

本発明のスラッシュ成形用材料において、上記 (B) の配合割合は、上記 (A) 100 重量部に対して 80 重量部以下が好ましく、より好ましくは 2~70 重量部、更に好ましくは 5~50 重量部である。(B) は成形時の熔融粘度の観点から 2 重量部以上がより好ましく、経時的なブリードアウトの観点から 80 重量部以下が好ましい。

40

【0063】

添加剤 (C) としては、例えば、顔料、安定剤及びその他の添加剤が挙げられる。

顔料としては特に限定されず、例えば、公知の有機顔料及び/または無機顔料を使用することができ、上記 (A) 100 重量部に対して、0~5 重量部配合することが好ましい。

有機顔料としては、例えば、不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料等が挙げられ、無機系顔料としては、例えば、クロム酸塩、フェロシアン化合物、金属酸化物、硫化セレン化合物、金属塩類 (硫酸塩、珪酸塩、炭酸塩、磷酸塩等)、金属粉末、カーボンブラック等が挙げられる。

【0064】

50

安定剤としては特に限定されず、例えば、公知の酸化防止剤及び／または紫外線吸収剤を使用することができ、上記(A) 100重量部に対して、0～5重量部配合することが好ましい。

酸化防止剤としては、例えば、フェノール系〔2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール等〕；ビスフェノール系〔2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等〕；リン系〔トリフェニルフォスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイト等〕等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系〔2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等〕；ベンゾトリアゾール系〔2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等〕、サリチル酸系〔フェニルサリシレート等〕；ヒンダードアミン系〔ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等〕等が挙げられる。

10

【0065】

その他の添加剤としては、例えば、ブロッキング防止剤、離型剤及び難燃剤等が挙げられる。

【0066】

ブロッキング防止剤としては特に限定されず、公知の無機系ブロッキング防止剤、有機系ブロッキング防止剤を使用することができる。無機系ブロッキング防止剤としては、例えば、シリカ、タルク、酸価チタン、炭酸カルシウム等が挙げられ、有機系ブロッキング防止剤としては、例えば、粒子径10μm以下の熱硬化性樹脂（熱硬化性ポリウレタン樹脂、グアミン系樹脂、エポキシ系樹脂等）及び粒子径10μm以下の熱可塑性樹脂（熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリ(メタ)アクリレート樹脂等）、フタル酸マレイミド粉末等が挙げられる。

20

ブロッキング防止剤の配合量は上記(A) 100重量部に対して、0～2重量部が好ましい。

【0067】

離型剤としては特に限定されず、公知の離型剤が使用でき、例えば、フッ素系離型剤（リン酸フルオロアルキルエステル等）、シリコン系離型剤（ジメチルポリシロキサン、アミノ変性ジメチルポリシロキサン、カルボキシル変性ジメチルポリシロキサン等）、脂肪酸エステル系離型剤（アルカン（炭素数11～24）酸アルケニル（炭素数6～24）エステル等）、リン酸エステル系離型剤（リン酸トリブチルエステル）等が挙げられる。離型剤の配合量は上記(A) 100重量部に対し、0～2重量部である。

30

【0068】

難燃剤としては特に限定されず、公知の難燃剤、例えば、リン酸エステル系のもの、ハロゲン化水素系のもの等を使用することができる。

リン酸エステル系難燃剤としては、例えば、トリクレジルホスフェート(TCP)、トリス(β-クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジブロムプロピル)ホスフェート、プロモホスフェート等が挙げられる。ハロゲン化炭化水素系難燃剤としては、例えば、塩素化パラフィン、四臭化エチレンが挙げられる。該ハロゲン化炭化水素系難燃剤は酸化アンチモン、ジンクボレート等との併用が好ましい。難燃剤の配合量は上記(A) 100重量部あたり、0～20重量部が好ましい。

40

【0069】

上記(C)の合計の配合量は上記(A) 100重量部に対して、0～34重量部が好ましく、より好ましくは0.05～20重量部である。

【0070】

本発明のスラッシュ成形用材料の製造方法は特に限定されないが、上記(B)及び上記(C)を含有する場合は、例えば以下の方法が例示できる。

▲1▼上記(A)の粉体、(B)及び(C)を一括して混合装置で混合する方法。

▲2▼あらかじめ(B)及び(C)を混合しておき、これを(A)の粉体と混合する方法。

50

▲ 3 ▼ (A) の粉体を製造する任意の段階であらかじめ (B) 及び (C) の一部または全部を含有させておく方法。

これらうち製造工程の簡略化の点から ▲ 2 ▼ の方法が好ましい。

【 0 0 7 1 】

本発明において、スラッシュ成形用材料の製造装置は特に限定されず、公知の粉体混合装置を使用することができる。

粉体混合装置としては、例えば、高速剪断混合装置〔ヘンシェルミキサー（登録商標）等〕、低速混合装置〔ナウタミキサー（登録商標）、プラネタリーミキサー等〕等が挙げられる。

【 0 0 7 2 】

本発明のスラッシュ成形用材料の体積平均粒径は、粉体流動性及びスラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込むという観点から、 $100\mu\text{m}$ 以上特に $130\mu\text{m}$ 以上が好ましく、成形表皮のピンホール発生の観点から、 $500\mu\text{m}$ 以下特に $200\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

また、粒径 $75\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合は、粉塵による作業環境、粉体流動性及びスラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込むという観点から20重量%以下特に15重量%以下が好ましい。

本明細書中、体積平均粒子径は、レーザー式光散乱法で測定した篩い下50%の粒子径の値である。測定機器としては、例えばマイクロトラックHRA粒度分析計9320-X100（日機装株式会社製）を挙げることができる。

【 0 0 7 3 】

本発明の成形用材料をスラッシュ成形法で成形するには、例えば、パウダー状にした本発明の成形用材料が入ったボックスと $200\sim 280^{\circ}\text{C}$ に加熱した金型を共に揺動回転させ、パウダーを型内で熔融流動させた後冷却固化させ、表皮を製造する方法で好適に実施することができる。

本発明の成形用材料で成形された表皮の厚さは、 $0.5\sim 1.5\text{mm}$ が好ましい。該表皮は自動車内装材、例えばインストルメントパネル、ドアトリム等の表皮に好適に使用される。

【 0 0 7 4 】

【 実施例 】

以下、製造例、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 7 5 】

以下の例において使用したポリオールIはMnが1000のPBA、ポリオールIIはMnが900のPHIP、ポリオールIIIはMnが2000のポリエチレンアジペート、安定剤Iはチバスペシャリティケミカルズ（株）社製イルガノックス1010、酸化チタンは石原産業（株）製タイペークR-820、分散剤Iは三洋化成工業（株）製サンスパールPS-8、ケチミンIはHDAのMEKケチミン、ケチミンIIは水添MDAのMEKケチミン、ケチミンIIIはイソホロンジアミンのMEKケチミン、分散機Iはヤマト科学（株）製ウルトラディスパーザー、可塑剤Iは大八化学（株）社製CR741〔一般式（5）でRがフェニル基、qが1、R'が-Ph-イソプロピリデン-Ph-であるリン酸エステル〕、可塑剤IIは三洋化成工業（株）社製サンソフトEB300、ブロッキング防止剤Iはフタル酸マレイミド樹脂粉末（体積平均粒子径 $3\mu\text{m}$ 、融点 280°C ）である。

【 0 0 7 6 】

製造例1～8

表1に記載の処方（重量部。表中では部と表示）に従って、以下のようにして、Up（Up1～Up8）の溶液を製造した。

温度計、攪拌機及び窒素吹込み管を備えた反応容器に、ポリオール、低分子ジオール及び1-オクタノールを仕込み、窒素置換した後、攪拌しながら 110°C に加熱して熔融させ

10

20

30

40

50

た。続いて、ジイソシアネートを投入し、85℃で6時間反応させてNCO末端Upを形成した。次いで、Upを60℃に冷却した後、THF、安定剤及び酸化チタンを加えて（Up7では、DBAを60℃に冷却後に加えた。）、均一に混合して、Upの溶液を得た。それらのUp（溶液）のNCO含量（重量%。表中では%と表示）を併せて表1に示した。

【0077】

【表1】

| 製造例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| ポリオールI(部) | 575 | 950 | 800 | 100 | 946 | 200 | - | 570 |
| ポリオールII(部) | 383 | - | - | 810 | - | 720 | - | 387 |
| ポリオールIII(部) | - | - | - | - | - | - | 1271 | - |
| 1-オクタノール(部) | 16.8 | 17.2 | 21 | 16.6 | 16.7 | 18.3 | - | 17.6 |
| DBA(部) | - | - | - | - | - | - | 21 | - |
| BG(部) | - | 4.5 | 18 | - | - | - | - | - |
| HG(部) | - | - | - | - | - | - | 42 | - |
| MPD(部) | - | - | - | - | 11.9 | - | - | - |
| HDI(部) | 242 | 242 | - | 244 | 244 | 307 | 214 | 244 |
| 水添MDI(部) | - | - | 490 | - | - | - | - | - |
| THF(部) | 217 | 217 | 238 | 209 | 227 | 223 | 277 | 218 |
| 安定剤I(部) | 2.5 | 2.5 | 3.1 | 2.4 | 2.4 | 2.7 | 3.1 | 2.6 |
| 酸化チタン(部) | 15.3 | 12.6 | 15.3 | 12.2 | 15.2 | 13.3 | 15.7 | 12.8 |
| UpNo. | Up1 | Up2 | Up3 | Up4 | Up5 | Up6 | Up7 | Up8 |
| NCO含量(%) | 2.2 | 2.2 | 4.2 | 2.3 | 2.2 | 4.3 | 0.9 | 2.2 |

【0078】

製造例9

ジアミンのMEKケチミン化物の製造

ジアミンと過剰のMEK（ジアミンに対して4倍モル量）を80℃で24時間還流させながら生成水を系外に除去した。その後減圧にて未反応のMEKを除去してMEKケチミン化物であるケチミンI～IIIを得た。

【0079】

製造例10～14及び比較製造例1～3

反応容器に、表2に記載の配合（重量部。表中では部と表示）でUp及びケチミンを投入し、そこに1.3重量部の分散剤Iを溶解した水溶液340重量部を添加し、分散機Iを

10

20

30

40

50

用いて9000rpmの回転数で1分間混合した。この混合物を温度計、攪拌機及び窒素吹込み管を備えた反応容器に移し、窒素置換した後、攪拌しながら50℃で10時間反応させた。反応終了後、濾別及び乾燥を行い、ポリウレタン樹脂(F1～F8)の粉末を製造した。

得られた樹脂のMn、STi(℃)、ΔST(℃)、ハードセグメント含量(計算値)(重量%)、ウレア基含量(重量%)、芳香環含量(重量%)及び体積平均粒径(μm)を表2に示した。

【0080】

【表2】

| | 製造例 | | | | | | 比較製造例 | | |
|----------------|------------|------------|------------|------------|------------|--|------------|------------|------------|
| | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | | 1 | 2 | 3 |
| Up No. (部) | Up1 100 | Up2 100 | Up3 100 | Up4 100 | Up5 100 | | Up6 100 | Up7 100 | Up8 100 |
| ケチンNo. (部) | I 5.6 | I 5.6 | II 16.9 | I 5.8 | I 5.6 | | I 11.1 | I 2.2 | III 5.7 |
| 樹脂No. | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | | F6 | F7 | F8 |
| Mn×1000 | 25 | 23 | 26 | 24 | 24 | | 25 | 26 | 24 |
| STi | 161 | 140 | 172 | 170 | 160 | | 219 | 118 | 89 |
| ΔST | 19 | 20 | 27 | 25 | 27 | | 37 | 6 | 52 |
| ハードセグメント 含量 | 22.3 | 22.7 | 45.7 | 23.4 | 23.3 | | 29.2 | 17.4 | 23.7 |
| ウレア基含量 | 3.3 | 3.3 | 5.7 | 3.5 | 3.3 | | 6.3 | 1.9 | 3.3 |
| 芳香環含量 | 8.0 | 0 | 0 | 17.5 | 0 | | 14.2 | 0 | 7.9 |
| 体積平均粒 径 | 151 | 150 | 150 | 154 | 152 | | 150 | 153 | 154 |

10

20

30

40

【0081】

実施例1～3、5及び比較例1～3

表3に記載の樹脂の粉末100重量部と15重量部の可塑剤Iをヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。

混合後、80℃で2時間熟成した後40℃まで冷却し、1重量部のブロッキング防止剤I

50

を添加して、表3に記載の体積平均粒径 (μm) 及び粒子径が $75\mu\text{m}$ 以下の微粒子の含量 (重量%) を有するスラッシュ成形用材料 (S1~S3、S5~S8) を製造した。

【0082】

実施例4

表3に記載の樹脂の粉末100重量部と15重量部の可塑剤I1をヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。

混合後、80℃で2時間熟成した後40℃まで冷却し、1重量部のブロッキング防止剤Iを添加して、表3に記載の体積平均粒径 (μm) 及び粒子径が $75\mu\text{m}$ 以下の微粒子の含量 (重量%) を有するスラッシュ成形用材料 (S4) を製造した。

得られた材料について、レベリング時間 (秒) を下記方法により測定した。

スミモールドFA [住鋳潤滑油 (株) 製] を吹きつけ250℃に加熱した金型に、スラッシュ成形用材料 (S1~S8) を、30秒間接触させ熱溶解後、室温中で1分間放置した後、水冷して成形シートを作成した。

得られた成形シートについて、溶解性及び耐熱性を下記方法により試験した。それらの結果を表3に示した。

【0083】

【表3】

| | 実施例 | | | | | 比較例 | | |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|------------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 |
| 樹脂No. | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 | F7 | F8 |
| 材料No. | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 | S7 | S8 |
| 体積平均粒径 | 159 | 158 | 161 | 158 | 157 | 158 | 160 | 161 |
| 微粒子の含量 | 13 | 14 | 15 | 14 | 13 | 14 | 13 | 13 |
| レベリング時間 | 85 | 68 | 78 | 78 | 87 | ≥ 600 | 38 | 97 |
| 溶解性 | 4級 | 5級 | 4級 | 4級 | 4級 | 1級 | 5級 | 4級 |
| 耐熱性 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ＊ — | × | × |

10

20

30

40

50

【0084】

<物性測定>

(1) STi及びSTeの測定方法

熱可塑性ウレタン樹脂粉末を190℃で2分間プレス成形し膜厚800～1200μmのフィルムを作成した。このフィルムを試料として、STi及びSTeは、熱機械分析装置「サーモフレックスTMA8140」及び「TAS100」（理学電機株式会社製）を使用し、熱機械分析針入方式（以下、TMAと記す）により求めた。TMAチャートにおいて、「JIS K7121-1987、P. 5、図3、階段状変化」の方法に準じて、STiは補外ガラス転移開始温度（Tig、℃）と同じ方法で、STeは補外ガラス転移終了温度（Teg、℃）と同じ方法でそれぞれ求めた。（TMA測定条件：昇温速度5℃/分、荷重5g、針直径0.5mm。）また、得られた樹脂粉末（F1）及び（F7）のTMAチャートを図1及び図2に示す。図中のTMA曲線（実線）の接線（破線）の交点の温度がSTi及びSTeに相当する。 $\Delta ST = STe - STi$ である。

10

【0085】

<性能評価>

溶解性、レベリング時間及び耐熱性の評価は、下記方法により行った。

(1) 溶解性

成形シートの金型面と、その裏面の溶解状態を目視で観察し、以下の5段階で評価した。

5級：金型面は完全溶解。裏面は均一に溶解し、平坦であり、光沢がある状態

4級：金型面は完全溶解。裏面は均一に溶解しているが、やや凹凸がある。

20

3級：金型面は完全溶解。裏面に一部パウダーの溶け残りが存在する状態。

2級：金型面の溶解不十分。裏面は溶け残が多い。

1級：全く溶解せず。

【0086】

(2) レベリング時間

190℃に加熱したホットプレートにスリ鋼板をのせ、その上に試料粉末10～14mgをミクロナパチュラにとり落とす。落とす面積は4mm×8mmになるようにする。スリ鋼板に落とした試料粉末が完全に溶解して表面が光るようになるまでの時間（秒）を測定する。

【0087】

(3) 耐熱性

成形シートを、循環乾燥機中に、130℃で24時間放置し、その状態を以下の3段階で目視評価した。

◎：変化なし、○：シボは流れていないが、グロスアップする、×：シボ流れ、グロスアップ有り。

30

【0088】

【発明の効果】

本発明のポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料は下記の効果を有する。

1. 耐熱性に優れ、高温の耐熱試験においても試験後の表皮外観がグロスアップしたり、表皮のシボが流れたりすることがない。

40

2. 熱溶解性に優れるので、色ムラが無く、外観の優れた成形体を得ることができる。

3. 粉末の長期貯蔵安定性がよい。

4. 耐摩耗性に優れる成形体を得ることができる。

上記効果を奏することから本発明のスラッシュ成形用材料から得られる成形体及び自動車内装用スラッシュ成形表皮は、インストルメントパネル、ドアトリムをはじめ自動車の各種内装材として極めて有用である。また、表皮付きソファ等他のインテリア家具等他の成形品への応用も可能である。

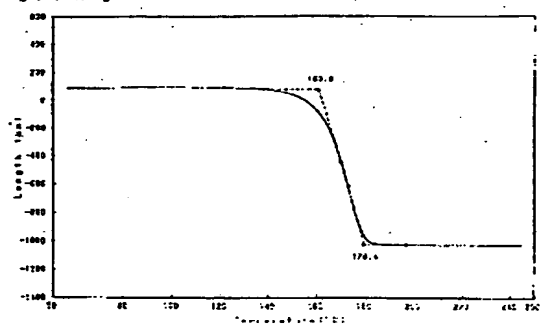
【図面の簡単な説明】

【図1】ウレタン樹脂粉末（F1）のTMAチャートを示す。

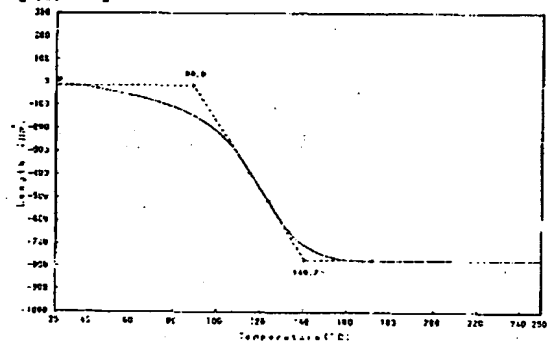
【図2】ウレタン樹脂粉末（F8）のTMAチャートを示す。

50

【 1 】



【 2 】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

// B 2 9 K 75:00

B 2 9 K 75:00

B 2 9 L 31:58

B 2 9 L 31:58

(72) 発明者 野村 真人

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 3D023 BA01 BB08 BC00 BD03 BE04

4F205 AA31 AB07 AC04 AH25 GA12 GB01 GC04

4J002 CK031 CK041 CK051 EH036 EH096 EH126 EH146 EW046 FD026 GN00

4J034 BA06 BA08 CA04 CA15 CB03 CB07 CB08 CC01 CC03 CC07

CC08 CC12 CC26 CC45 CC52 CC62 CC65 CC67 CD04 CD05

DA01 DB04 DB07 DC02 DC43 DC50 DD02 DD03 DF01 DF02

DF11 DF16 DF20 DF22 DG03 DG04 DG05 DG14 DG15 DG16

DG23 DG27 DG30 DM01 DP18 DP20 HA01 HA07 HB11 HC03

HC12 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC71 MA12 MA16

QA05 QA07 QB15 QB16 QC04 QD06 RA12 SA02 SA06 SB03

SB04 SC03 SC04 SC06 SC09 SD02 SD03